

PCT 03/12999

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

05.11.03

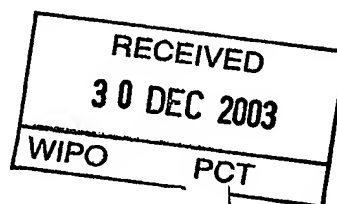
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 1 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 9 8 6 9 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 9 8 6 9 1]

出 願 人 新日本製鐵株式会社
Applicant(s):

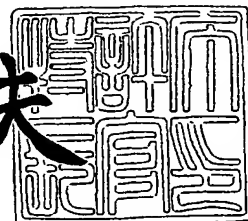


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 2 4 5 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 143302

【提出日】 平成14年10月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 02/08

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区飛幡町 1 番 1 号 新日本製鐵株式
会社 八幡製鐵所内

【氏名】 後藤 靖人

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区飛幡町 1 番 1 号 新日本製鐵株式
会社 八幡製鐵所内

【氏名】 山口 伸一

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区飛幡町 1 番 1 号 新日本製鐵株式
会社 八幡製鐵所内

【氏名】 黒崎 将夫

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074790

【弁理士】

【氏名又は名称】 椎名 彊

【電話番号】 03-3503-2640

【選任した代理人】

【識別番号】 100097995

【弁理士】

【氏名又は名称】 松本 悦一

【電話番号】 03-3503-2640

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 018692

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0103030

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 加工性と耐食性に優れた溶融 Sn-Zn 系めっき鋼板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 鋼板表面に不連続な FeSn₂ 合金相を有し、その FeSn₂ 合金相の面積率が 1% 以上 100% 未満であり、その上層に Sn-(1~30 質量%) Zn の組成を有することを特徴とする溶融 Sn-Zn 系めっき鋼板。

【請求項 2】 鋼板表面の不連続な FeSn₂ 合金相の表面粗度が RMS で 0.1~2.5 μm であることを特徴とする、請求項 1 に記載の溶融 Sn-Zn 系めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた耐食性、加工性を兼備し、自動車燃料タンク材料、家庭用電気機械材料、産業機械材料として好適な溶融 Sn-Zn 系めっき鋼板を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、Sn めっき鋼板は、Sn の有する優れた耐食性と加工性から、食缶、飲料缶用途を主として広く使用されている。しかしながら、食缶内部等の溶存酸素の無い環境では、Sn は地鉄を犠牲防食することが知られているが、酸素の存在する環境下では地鉄からの腐食が進行しやすいという欠点がある。これを補う技術として、Zn を 20~40% 添加した Sn-Zn めっき鋼板を電子部品、自動車部品等への後めっき分野に適用する技術が特許文献 1 に開示されている。しかし、これは電気めっき法によるもので、Sn の電気めっきは電流密度が低いため、コスト、生産性上の理由で高付着量は困難であった。一方、本発明者らは、自動車燃料タンク用途でこの Sn-Zn めっき鋼板が優れた特性を有することを知見し、特許文献 2、特許文献 3 等において、めっき組織を制御した溶融 Sn-Zn めっき鋼板を開示してきた。

【0003】

【引用文献】

- (1) 特許文献1 (特開平6-116794号公報)
- (2) 特許文献2 (特開平8-269733号公報)
- (3) 特許文献3 (特開平8-269734号公報)

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

前記した溶融Sn-Znめっき鋼板は、Fe、Zn、Snの1種以上を含む合金層を有するもので、その合金層は厚く連続的に成長している。合金層は一般的にめっき金属と地鉄の反応物で、金属間化合物層である。従って一般に脆性な層で、厚く成長すると加工時に亀裂を生じたり、内部で層状剥離を誘起したりすることがある。そういう意味から、連続した厚い合金層を有する溶融Sn-Znめっき鋼板はやや加工性に劣る傾向があった。

【0005】

また、厚い合金層を有するSn-Znめっき鋼板はSn-Zn凝固組織でZnの偏析がおきやすい傾向にある。これは連続した均質な合金層上では、めっき凝固の核発生が少ないため粗大な凝固組織になるためである。粗大な凝固組織ではZnの偏析がおきやすくSn-Znめっき鋼板は耐食性にやや劣る傾向がある。

本発明は、上記の課題、すなわち合金層が厚く形成されることによる、加工性と耐食性の低下という課題を解決し、加工性、耐食性を高度にバランスした溶融Sn-Zn系めっき鋼板を提供するものである。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、溶融Sn-Zn系めっき鋼板のSn-Zn系めっき層と地鉄との界面に生成するFeSn₂合金相に着目し、その構成とめっき鋼板の特性について詳細に調査し、この合金相を適正に制御することで、より高い性能が得られるとの知見を得、本発明を完成させたものである。その趣旨はFeSn₂合金相の分布、粗度を制御することにより、優れためっき加工性、耐食性を得ることである。

【0007】

本発明の要旨とするところは、次のようなものである。

鋼板表面に不連続な FeSn_2 合金相を有し、その FeSn_2 合金相の面積率が1%以上100%未満であり、その上層に Sn (1~30質量%) Zn の組成を有することを特徴とし、好ましくは不連続な FeSn_2 合金相の表面粗度が RMS で0.1~2.5 μm であることを特徴とする溶融 Sn-Zn 系めっき鋼板にある。

【0008】

次に、本発明を詳細に説明する。

本発明は、鋼板表面に不連続な FeSn_2 合金相を有し、その FeSn_2 合金相の面積率が1%以上100%未満であり、その上層に Sn -(1~50質量%) Zn の組成を有する。さらには不連続な FeSn_2 合金相の表面粗度が RMS で0.1~2.5 μm であることを特徴とする。

尚、本発明において、不連続とは、鋼板全面が完全に覆われてはいないという状態を意味する。

【0009】

不連続な FeSn_2 合金相の面積率は1%以上100%未満とする。1%未満ではほとんど合金化が進んでいないことになり、上層の Sn-Zn 系めっき層のめっき密着性が著しく低下する。また、100%となると連続した脆い合金層が生成していることになり、加工時に亀裂を生じたり、内部で層状剥離を誘起したりすることがあり、加工性に劣る傾向がある。

【0010】

また、連続した合金層を有する Sn-Zn めっき鋼板は Sn-Zn 凝固組織で Zn の偏析がおきやすい傾向にある。これは連続した合金層上では、めっき凝固の核発生が少ないため、粗大な凝固組織になるためである。粗大な凝固組織では Zn の偏析がおきやすく Sn-Zn めっき鋼板は耐食性にやや劣る傾向がある。したがって、 FeSn_2 合金相の面積率は100%未満とする。 FeSn_2 合金相の面積率は、よりこのましくは、3~90%である。

【0011】

この面積率は地鉄表面の FeSn_2 の被覆率で定義され、この求め方は、 Sn

—Zn系めっき層のみを5%NaOH等の剥離液中で電解剥離し、FeSn₂合金相を露出させ、SEM、EPMA等で表面を観察することによる。地鉄にはほとんどSnが含有されていないためEPMAにより識別可能で、またFeSn₂相は特定の結晶形態を有するため、SEM観察でも識別可能である。

【0012】

上層はSn—Zn系めっきであり、その組成はSn—(1～30質量%)Znに限定する。Znが1質量%未満の場合は、腐食電位の低下による犠牲防食能が薄れ、安定した耐食性を得ることができない。一方、Znが30質量%を超え、Znが主成分になるとZnによる犠牲防食能は向上するが、逆に被覆型の防錆効果を示すSnの被覆性が悪くなり、長期的な防錆効果を得難い。また、Znに起因する白錆の発生と、融点上昇すなわちめっき浴温の上昇に伴うFeSn₂合金相の過剰な成長を引き起こす。よって、Sn—Zn系めっきの組成はSn(1～30質量%)Znに限定する。

【0013】

Sn—Zn系めっきの厚みは特に限定するものではないが、薄すぎると十分な耐食性を得ることはできず、逆に厚すぎると特に溶接性に影響を及ぼすので、1～50μmの厚さが好ましい。Sn—Znめっきの方法は特に限定するものではないが、例えばゼンジマー法あるいはフラックス法により熔融めっきを行うことにより、Sn—Znめっきが生成される。

【0014】

さらに不連続なFeSn₂合金相の表面粗度がRMSで0.1～2.5μmとする。合金相は上層のめっき層と地鉄の密着性において重要な役割を果たす。RMSが0.1μm未満では投錨効果（アンカー効果）といわれる物理的效果が薄れ、めっき密着性が低下する。また、RMSが0.1μm未満では、非常に平滑な状態になっており、このような平滑面上での熔融めっきの凝固組織は非常に粗大化しやすく、Sn—Zn系めっき鋼板においてはZnの偏析が起りやすくなり、耐食性がやや低下する。したがって、RMSは0.1μm以上とする。

【0015】

一方、RMSが2.5μmを越えると、合金相とめっき層の界面が非常に荒れ

た状態になり、局所的な上層のSn-Znめっき層の実効厚みが変化することになる。めっき層の厚みが薄いと必然的に耐食性が低下することになる。めっき層の厚みが厚いとスポット溶接時の局部接触抵抗が大きくなり異常発熱を誘起し溶接性が低下することになる。また、合金相とめっき層の界面が非常に荒れた状態では、Sn-Znめっき最表層の粗度も大きくなる傾向があり、外観上も好ましくない。したがって、RMSは $2.5\mu\text{m}$ 以下とする。

【0016】

RMSは自乗平均粗さを意味し、ある区間の粗さ曲線の自乗の積分値を区間長さで除し、平方根をとったものである。測定は面積率を求める際に行った同様の方法により、Sn-Zn系めっき層のみを剥離し、市販の粗度計で測定することにより求められる。FeSn₂合金相は、溶融Sn-Znめっき浴中の反応で生成されるものである。もとよりFeとSnは反応性が高い上、Sn-Znの二元共晶温度が約200℃であることから、溶融Sn-Znめっきの浴温はそれ以上の高い温度で操業されており、この浴中では比較的短時間でFeとSnは合金化する。しかしながら、浴温が高すぎたり、反応時間が長すぎたりすると、FeSn₂合金相は厚く連続的に成長してしまう。

【0017】

FeSn₂合金相を連続的な層に生成させないためには、溶融Sn-Znめっき浴の操業温度を好ましくは250℃未満かつ鋼板の浴中の浸漬時間を5秒未満にすることにより可能となる。あるいは溶融Sn-Znめっき前に地鉄表面を不連続な薄い電気めっき皮膜（プレめっき皮膜）で覆って、プレめっき皮膜が被覆部と非被覆部の溶融Sn-Znめっき中での反応差を利用することによる方法でも可能である。プレめっき皮膜は特に限定するものではないが、例えばNi、Co、Cu等を $0.01\sim 0.1\text{g}/\text{m}^2$ 程度電気めっきすることで可能である。

【0018】

本発明では、めっき層表面を更に無機化合物あるいは有機化合物、またはその複合物よりなる後処理を行うことにより万全の耐食性が期待される。この処理はSn-Znめっき層とは非常に馴染みが良く、微小ピンホール等の欠陥部を被覆したり、めっき層を溶解させピンホールを修復したりする効果があり耐食性を大

幅に向上させる。

【0019】

Sn-Zn系めっき層の表面に種々の後処理を施すことも可能である。その目的は、初期防錆、酸化皮膜の成長防止、溶接性等である。後処理は特に限定されるものではないが無機化合物、有機化合物、またはその混合物からなり、付着量が片面 $0.005 \sim 2 \text{ g/m}^2$ であることが望ましい。皮膜の種類として、酸化皮膜、水酸化皮膜、陽極酸化皮膜、化成皮膜、有機樹脂皮膜等があるが、特に種類あるいは製造法を限定するものではない。また処理の仕方として、片面処理、両面同一処理、両面異処理がありうるが、本発明においては、特に規定せず、どのような処理も可能である。

【0020】

使用するめっき原板の組成も特に限定するものではない。しかし高度な加工性を要求される部位には、加工性に優れたIF鋼の適用が望ましく、さらには溶接後の溶接気密性、二次加工性等を確保するためにBを数ppm添加した鋼板が望ましい。加工性を要求されない用途に対しては、Al-k鋼の適用が望ましい。また鋼板の製造法としては通常の方法によるものとする。鋼成分は例えば転炉-真空脱ガス処理により調節されて溶製され、鋼片は連続鑄造法等で製造され、熱間圧延される。

【0021】

さらに、めっき後の後処理として、クロメート等の化成処理、有機樹脂被覆以外に、溶融めっき後の外観均一化処理であるゼロスパンゲル処理、めっきの改質処理である焼鈍処理、表面状態、材質の調整のための調質圧延等があり得るが、本発明においては特にこれらを限定せず、適用することも可能である。

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0022】

【実施例】

通常の転炉-真空脱ガス処理により鋼を溶製し、鋼片とした後、通常の条件で熱間圧延、冷間圧延、連続焼鈍工程を行い、焼鈍鋼板（板厚 0.8 mm ）を得た。しかる後、フラックス法でSn-Znめっきを行った。フラックスはZnCl

2 水溶液をロール塗布して使用し、Znの組成は0～60質量%まで変更した。浴温は205～400℃とし、浸漬時間は8秒とし、めっき後ワイピング法によりめっき付着量を片面当たり40 g/m²に調整した。これらの燃料タンクとしての性能を評価した。このときの評価方法は下に記述した方法によった。また、性能評価結果を表1に示す。

【0023】

(1) FeSn₂ 合金相の面積率とRMS

Sn-Znめっき鋼板のSn-Zn層のみを電解剥離法で剥離した。電解剥離は、5%NaOH溶液中で行い、電流密度は10 mA/cm²とした。その後、剥離面の表面をEPMAにより倍率1000倍で任意の3視野を分析し、各々FeSn₂合金相の生成した面積率を求め、その平均を求めた。FeSn₂合金相は特定の結晶形態を示すためにSEMでも十分判定が可能であるが、より正確に面積率を求めるにはEPMAによりSn元素が検出された面積を測定すればよい。電解剥離後にSnが検出された場所にはFeSn₂合金相が存在していることを示している。また、FeSn₂合金相を露出させたサンプルのRMSを市販の装置により測定した。表示は表裏の平均値とした。RMSは自乗平均粗さを意味し、ある区間の粗さ曲線の自乗の積分値を区間長さで除し、平方根をとったものである。

【0024】

(2) めっき層加工性の評価

ドロビーボード試験を行った。このときの金型はビーボード部：4R、ダイス型：2Rであり、油圧により押付け力1000 kgで圧下した。試験片の幅は30 mmであり、引き抜いた後のビーボード通過部のめっき損傷状況を400倍の断面観察により調査した。観察長は20 mmとし、めっき層のクラック発生を評価した。

〔評価基準〕

- ：めっき層の欠陥無し
- △：めっき層にクラックが発生
- ×：成形可能だが、めっき層に局部剥離発生

【0025】

(3) 耐食性試験

J I S Z 2 1 3 5 に準拠した S S T 試験 2 0 日を行い、白錆、赤錆発生状況を観察した。

〔評価基準〕

○：赤錆発生無し、白錆発生 3 % 以下

△：赤錆発生無し、白錆発生 2 0 % 以下

×：赤錆発生

【0026】

【表 1】

表 1

No.	め っ き 浴		F e S n ₂ 相		加工性	耐食性	総合評価	備考
	組 成 (Z n質量%)	浴温 (°C)	面積率 (%)	RMS (μ m)				
1	0	240	20	0.8	○	×	×	比較例
2	0	300	45	1.1	○	×	×	比較例
3	0	400	100	3.1	×	△	×	比較例
4	2	240	20	1.2	○	△	○～△	発明例
5	2	300	35	1.9	○	○	○	発明例
6	2	350	50	2.1	△	○	○～△	発明例
7	2	400	100	2.4	×	△	×	比較例
8	8	205	0.5	0.04	△	△	△	発明例
9	8	220	3	0.07	○	△	○～△	発明例
10	8	240	15	1.4	○	○	○	発明例
11	8	300	40	1.3	○	○	○	発明例
12	8	350	55	1.8	△	○	○～△	発明例
13	8	400	100	1.9	×	△	×	比較例
14	15	300	30	1.2	○	○	○	発明例
15	15	350	70	2.0	△	○	○～△	発明例
16	15	400	100	2.2	×	△	×	比較例
17	25	350	90	1.7	△	△	△	発明例
18	25	400	100	2.4	×	△	×	比較例
19	35	350	100	2.6	×	△	×	比較例
20	35	400	100	2.8	×	△	×	比較例

総合評価： ○：加工性、耐食性とも優れる、 △：使用可、 ×：使用不可

【0027】

表1において、本発明例はいずれも加工性、耐食性に問題はなく、十分に実用特性を満足するものとなった。

一方、比較例のNo. 1、2、3はZnが含有されていないため、腐食電位の低下による犠牲防食能が薄れ、十分な耐食性を得ることができていない。さらに、No. 3ではFeSn₂合金相が連続的に生成してしまったため、加工性の低下が認められる。No. 7、13、16、18、19、20についてもNo. 3

と同様にFeSn₂合金相が連続的に生成してしまったため、加工性の低下が認められる。

【0028】

さらに、No. 19、20については、熔融Sn-Znめっき浴の組成がZn主成分に遷移していき、Znによる犠牲防食能は向上しているが、逆にZnに起因する白錆の発生と、融点上昇、すなわちめっき浴温の上昇に伴うFeSn₂合金相の過剰な成長を抑制できなくなっている。No. 8ではFeSn₂合金相の生成が不十分であり、めっき密着性不良起因により加工性がやや低下し、さらにはSn-Zn層が粗大な凝固組織となりZnの偏析がおこり耐食性もやや低下した。No. 9でもSn-Zn層が粗大な凝固組織となりZnの偏析がおこり耐食性もやや低下している。

【0029】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明は優れた耐食性、溶接性、加工性を兼備し、自動車燃料タンク材料、家庭用電気機械、産業機械材料として好適な熔融Sn-Zn系めっき鋼板を提供するものである。これまでPb系めっきを適用していた箇所へ有害性の無いSn系めっきの適用を可能にするもので、産業上の寄与は大きい。

特許出願人 新日本製鐵株式会社

代理人 弁理士 椎 名 彊 他1

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた加工性、溶接性、耐食性を有し、特に自動車燃料タンク材料として好適なPbフリーの溶融Sn-Zn系めっきを提供する。

【解決手段】 鋼板表面に不連続なFeSn₂合金相を有し、そのFeSn₂合金相の面積率が1%以上100%未満であり、その上層にSn-(1~30質量%)Znの組成を有することを特徴とし、好ましくは不連続なFeSn₂合金相の表面粗度がRMSで0.1~2.5μmであることを特徴とする溶融Sn-Zn系めっき鋼板。

【効果】 該めっき鋼板は、Pbを使用しない燃料タンク材料として好適な特性を有する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 9 8 6 9 1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 6 5 5]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号

氏 名

新日本製鐵株式会社